



①⁹ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 102 04 304 A 1**

⑤¹ Int. Cl. 7:  
**C 09 B 67/02**

②¹ Aktenzeichen: 102 04 304.3  
②² Anmeldetag: 1. 2. 2002  
④³ Offenlegungstag: 14. 8. 2003

DE 102 04 304 A 1

⑦¹ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦² Erfinder:  
Reisacher, Hans-Ulrich, Dr., 67133 Maxdorf, DE;  
Gonzalez Gomez, Juan Antonio, Dr., 67063  
Ludwigshafen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤⁴ **Pigmentgranulate**

⑤⁷ Pigmentgranulate mit einer mittleren Korngröße von 50 bis 5000 µm und einer BET-Oberfläche von  $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  
enthaltend als wesentliche Bestandteile  
(A) 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigments und  
(B) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen  
oberflächenaktiven Additivs auf der Basis von Polyethern,  
und Verfahren zu ihrer Herstellung und zur Einfärbung  
von hochmolekularen organischen und anorganischen  
Materialien.

DE 102 04 304 A 1

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pigmentgranulate mit einer mittleren Korngröße von 50 bis 5000 µm und einer BET-Oberfläche von  $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$ , welche als wesentliche Bestandteile

- (A) 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigments und  
(B) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oberflächenaktiven Additivs auf der Basis von Polyethern

enthalten.

[0002] Außerdem betrifft die Erfindung die Herstellung dieser Pigmentgranulate und ihre Verwendung zum Einfärben von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien.

[0003] Zur Pigmentierung von flüssigen Systemen, wie Anstrichmitteln, Lacken, Dispersions- und Druckfarben, werden üblicherweise Pigmentpräparationen eingesetzt, die Wasser, organisches Lösungsmittel oder Mischungen davon enthalten. Neben anionischen, kationischen, nichtionischen oder amphoteren Dispergiemitteln müssen diesen Pigmentpräparationen in der Regel weitere Hilfsmittel, wie Eintrocknungsverhinderer, Mittel zur Erhöhung der Gefrierbeständigkeit, Verdicker und Antihautmittel, zur Stabilisierung zugesetzt werden.

[0004] Es bestand Bedarf an neuen Pigmentzubereitungen, die in ihren koloristischen Eigenschaften und der Dispergierbarkeit den flüssigen Präparationen vergleichbar sind, jedoch nicht die genannten Zusätze erfordern und leichter zu handhaben sind. Durch einfaches Trocknen der flüssigen Präparationen können jedoch keine festen Pigmentzubereitungen erhalten werden, die vergleichbare Anwendungseigenschaften aufweisen.

[0005] In den US-A-4 056 402 und 4 127 422 werden trockene, nicht staubende Pigmentzubereitungen für wasserbasierende Beschichtungssysteme beschrieben. Diese Pigmentzubereitungen enthalten jedoch neben nichtionischen Dispergiemitteln als wesentlichen Bestandteil mindestens 10 Gew.-% wasserlösliche Celluloseether bzw. wasserdispergierbare Polyvinylverbindungen und unterscheiden sich daher von den erfindungsgemäßen Pigmentgranulaten.

[0006] Aus den EP-A-84 645 und 403 917 sind hochkonzentrierte, feste Pigmentzubereitungen für die Pigmentierung von wäßrigen, alkoholischen und wäßrig-alkoholischen Lacken und Druckfarben bekannt, die bis zu 30 Gew.-% eines Additivs auf der Basis von Umsetzungsprodukten von mindestens zweiwertigen Aminen mit Propylenoxid und Ethylenoxid enthalten, jedoch in feinteiliger Form vorliegen.

[0007] Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, feste Pigmentzubereitungen bereitzustellen, die sich durch insgesamt vorteilhafte Anwendungseigenschaften, insbesondere hohe Farbstärke und besonders leichte Dispergierbarkeit (Einrührbarkeit, "Stir-in") in Anwendungsmedien verschiedenster Art, auszeichnen.

[0008] Demgemäß wurden Pigmentgranulate mit einer mittleren Korngröße von 50 bis 5000 µm und einer BET-Oberfläche von  $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$  gefunden, welche als wesentliche Bestandteile

- (A) 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigments und  
(B) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oberflächenaktiven Additivs auf der Basis von Polyethern

enthalten.

[0009] Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung der Pigmentgranulate gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Pigment (A) zunächst in wäßriger, zumindest einen Teil des Additivs (B) enthaltender Suspension einer Naßzerkleinerung unterwirft und die Suspension dann, gegebenenfalls nach Zugabe der restlichen Menge Additiv (B), sprühgranuliert.

[0010] Weiterhin wurde ein Verfahren zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Pigmentgranulate durch Einrühren oder Schütteln in diese Materialien einträgt.

[0011] Die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate enthalten als wesentliche Bestandteile das Pigment (A) und das nichtionische oberflächenaktive Additiv (B). Sie sind frei von Verdickern, wie Celluloseether, und Filmbildnern, wie Polyvinylacetaten und -alkoholen.

[0012] Die mittlere Korngröße der erfindungsgemäßen Pigmentgranulate liegt bei 50 bis 5000 µm, insbesondere bei 100 bis 1000 µm.

[0013] Die BET-Oberfläche der erfindungsgemäßen Pigmentgranulate beträgt  $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise  $\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$ .

[0014] Als Komponente (A) können in den erfindungsgemäßen Pigmentgranulaten organische oder anorganische Pigmente enthalten sein. Selbstverständlich können die Pigmentgranulate auch Mischungen verschiedener organischer oder verschiedener anorganischer Pigmente oder Mischungen von organischen und anorganischen Pigmenten enthalten.

[0015] Die Pigmente liegen in feinteiliger Form vor. Die Pigmente haben dementsprechend üblicherweise mittlere Teilchengrößen von 0,1 bis 5 µm.

[0016] Bei den organischen Pigmenten handelt es sich üblicherweise um organische Bunt-, Weiß- und Schwarzpigmente (Farbpigmente). Anorganische Pigmente können ebenfalls Farbpigmente sowie Glanzpigmente und die üblicherweise als Füllstoffe eingesetzten anorganischen Pigmente sein.

[0017] Im folgenden seien als Beispiele für geeignete organische Farbpigmente genannt:

– Monoazopigmente:

C.I. Pigment Brown 25;

C.I. Pigment Orange 5, 13, 36, 64 und 67;

C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 51:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 58:2, 58:4, 63, 112, 146, 148, 170, 184, 191:1, 210, 245 und 251;

C.I. Pigment Yellow 1, 3, 62, 65, 73, 74, 97, 151, 154, 168 und 183;

– Disazopigmente:

C.I. Pigment Orange 16, 34 und 44;	
C.I. Pigment Red 144, 166, 214, 220, 221 und 242;	
C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 175 und 188;	
– Anthanthronpigmente:	
C.I. Pigment Red 168;	5
– Anthrachinonpigmente:	
C.I. Pigment Yellow 147, 177 und 199;	
C.I. Pigment Violet 31;	
– Anthrapyrimidinpigmente:	
C.I. Pigment Yellow 108;	10
– Chinacridonpigmente:	
C.I. Pigment Orange 48 und 49;	
C.I. Pigment Red 122, 202, 206 und 209;	
C.I. Pigment Violet 19;	
– Chinophthalonpigmente:	15
C.I. Pigment Yellow 138;	
– Diketopyrrolopyrrolpigmente:	
C.I. Pigment Orange 71, 73 und 81;	
C.I. Pigment Red 254, 255, 264, 270 und 272;	
– Dioxazinpigmente:	20
C.I. Pigment Violet 23 und 37;	
C.I. Pigment Blue 80;	
– Flavanthronpigmente:	
C.I. Pigment Yellow 24;	
– Indanthronpigmente:	25
C.I. Pigment Blue 60 und 64;	
– Isoindolinpigmente:	
C.I. Pigmente Orange 61 und 69;	
C.I. Pigment Red 260;	
C.I. Pigment Yellow 139 und 185;	30
– Isoindolinonpigmente:	
C.I. Pigment Yellow 109, 110 und 173;	
– Isoviolanthronpigmente:	
C.I. Pigment Violet 31;	
– Metallkomplexpigmente:	35
C.I. Pigment Red 257;	
C.I. Pigment Yellow 117, 129, 150, 153 und 177;	
C.I. Pigment Green 8;	
– Perinonpigmente:	
C.I. Pigment Orange 43;	40
C.I. Pigment Red 194;	
Perylenpigmente:	
C.I. Pigment Black 31 und 32;	
C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179, 190 und 224;	
C.I. Pigment Violet 29;	45
Phthalocyaninpigmente:	
C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 und 16;	
C.I. Pigment Green 7 und 36;	
– Pyranthronpigmente:	
C.I. Pigment Orange 51;	50
C.I. Pigment Red 216;	
– Pyrazolochinazolonpigmente:	
C.I. Pigment Orange 67;	
C.I. Pigment Red 251;	
Thioindigopigmente:	55
C.I. Pigment Red 88 und 181;	
C.I. Pigment Violet 38;	
– Triarylcarboniumpigmente:	
C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62;	
C.I. Pigment Green 1;	60
C.I. Pigment Red 81, 81:1 und 169;	
C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27;	
– C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz);	
– C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb);	
– C.I. Pigment Brown 22.	65

[0018] Geeignete anorganische Farbpigmente sind z. B.:

- Weißpigmente:  
 Titandioxid (C.I. Pigment White 6), Zinkweiß, Farbenzinkoxid; Zinksulfid, Lithopone;  
 – Schwarzpigmente:  
 Eisenoxidschwarz (C.I. Pigment Black 11), Eisen-Mangan-Schwarz, Spinellschwarz (C.I. Pigment Black 27); Ruß  
 (C.I. Pigment Black 7);  
 – Buntpigmente:  
 Chromoxid, Chromoxidhydratgrün; Chromgrün (C.I. Pigment Green 48); Cobaltgrün (C.I. Pigment Green 50); Ultramarin-  
 grün;  
 Kobaltblau (C.I. Pigment Blue 28 und 36; C.I. Pigment Blue 72); Ultramarinblau; Manganblau;  
 Ultramarinviolett; Kobalt- und Manganviolett;  
 Fälschrotdrot (C.I. Pigment Red 101); Cadmiumsulfoselenid (C.I. Pigment Red 108); Cersulfid (C.I. Pigment Red  
 265); Molybdatrot (C.I. Pigment Red 104); Ultramarinrot;  
 Eisenoxidbraun (C.I. Pigment Brown 6 und 7), Mischbraun, Spinell- und Korundphasen (C.I. Pigment Brown, 29,  
 31, 33, 34, 35, 37, 39 und 40), Chromtitangelb (C.I. Pigment Brown 24), Chromorange;  
 Cersulfid (C.I. Pigment Orange 75); Eisenoxidgelb (C.I. Pigment Yellow 42); Nickeltitangelb (C.I. Pigment Yellow  
 53; C.I. Pigment Yellow 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164 und 189); Chromtitangelb; Spinellphasen (C.I. Pig-  
 ment Yellow 119); Cadmiumsulfid und Cadmiumzinksulfid (C.I. Pigment Yellow 37 und 35); Chromgelb (C.I. Pig-  
 ment Yellow 34); Bismutvanadat (C.I. Pigment Yellow 184).
- [0019] Als Beispiele für üblicherweise als Füllstoffe eingesetzte anorganische Pigmente seien transparentes Silicium-  
 dioxid, Quarzmehl, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Zinksulfid, natürliche Glimmer, natürliche und gefällte  
 Kreide und Bariumsulfat genannt.
- [0020] Bei den Glanzpigmenten handelt es sich um einphasig oder mehrphasig aufgebaute plättchenförmige Pigmente,  
 deren Farbenspiel durch das Zusammenspiel von Interferenz-, Reflexions- und Absorptionsphänomenen geprägt ist. Als  
 Beispiele seien Aluminiumplättchen und ein- oder mehrfach, insbesondere mit Metalloxiden beschichtete Aluminium-,  
 Eisenoxid- und Glimmerplättchen genannt.
- [0021] Als Komponente (B) enthalten die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate mindestens ein nichtionisches ober-  
 flächenaktives Additiv auf der Basis von Polyethern.
- [0022] Neben den ungemischten Polyalkylenoxiden, insbesondere Polyethylenoxiden und Polypropylenoxiden, sind  
 vor allem Alkylenoxidblockcopolymere als Komponente (B) geeignet.
- [0023] Ganz besonders geeignet sind dabei Copolymere, die Polypropylenoxid- und Polyethylenoxidblöcke aufwei-  
 sen. Sie können wie die ungemischten Polyalkylenoxide durch Polyaddition dieser Alkylenoxide an gesättigte oder un-  
 gesättigte aliphatische und aromatische Alkohole und aliphatische Amine erhalten werden, wobei diese Starterverbin-  
 dungen zunächst mit Ethylenoxid und dann mit Propylenoxid oder vorzugsweise zunächst mit Propylenoxid und dann  
 mit Ethylenoxid umgesetzt werden.
- [0024] Geeignete aliphatische Alkohole enthalten dabei in der Regel 6 bis 26 C-Atome, bevorzugt 8 bis 18 C-Atome.  
 Als Beispiele seien Octanol, Nonanol, Decanol, Isodecanol, Undecanol, Dodecanol, 2-Butyloctanol, Tridecanol, Isotri-  
 decanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, 2-Hexyldecanol, Heptadecanol, Octadecanol, 2-Heptylundecanol, 2-  
 Octyldecanol, 2-Nonyltridecanol, 2-Decyltetradecanol, Oleylalkohol und 9-Octadecenol sowie auch Mischungen dieser  
 Alkohole wie C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>- und C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub>-Alkohole genannt. Von besonderem Interesse sind die Fettalkohole, die durch Fett-  
 spaltung und Reduktion aus natürlichen Rohstoffen gewonnen werden, und die synthetischen Fettalkohole aus der Oxo-  
 synthese. Die Alkylenoxidaddukte an diese Alkohole weisen üblicherweise mittlere Molekulargewichte M<sub>n</sub> von 400 bis  
 2000 auf.
- [0025] Als aromatische Alkohole eignen sich neben α- und β-Naphthol und deren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylderivaten insbesondere  
 Phenol und seine C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylderivate, wie Hexylphenol, Heptylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Isononylphenol,  
 Undecylphenol, Dodecylphenol, Di- und Tributylphenol und Dinonylphenol.
- [0026] Geeignete aliphatische Amine entsprechen den oben aufgeführten aliphatischen Alkoholen.
- [0027] Neben den Alkylenoxidaddukten an diese einwertigen Amine und Alkohole sind die Alkylenoxidaddukte an  
 mindestens bifunktionelle Amine und Alkohole von ganz besonderem Interesse.
- [0028] Als mindestens bifunktionelle Amine sind zwei- bis fünfwertige Amine bevorzugt, die insbesondere der Formel  
 H<sub>2</sub>N-(R-NR<sup>1</sup>)<sub>n</sub>-H (R: C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen; R<sup>1</sup>: Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl; n: 1 bis 5) entsprechen. Im einzelnen seien bei-  
 spielsweise genannt: Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Propylendiamin-1,3, Di-  
 propylentriamin, 3-Amino-1-ethylenaminopropan, Hexamethyldiamin, Dihexamethylen-triamin, 1,6-Bis-(3-amino-  
 propylamino)hexan und N-Methyldipropylentriamin, wobei Hexamethyldiamin und Diethylentriamin besonders be-  
 vorzugt sind und Ethylendiamin ganz besonders bevorzugt ist.
- [0029] Vorzugsweise werden diese Amine zunächst mit Propylenoxid und anschließend mit Ethylenoxid umgesetzt.  
 Der Gehalt der Blockcopolymere an Ethylenoxid liegt üblicherweise bei etwa 10 bis 90 Gew.-%.
- [0030] Die Blockcopolymere auf Basis mehrwertiger Amine weisen in der Regel mittlere Molekulargewichte M<sub>n</sub> von  
 1000 bis 40000, vorzugsweise 1500 bis 30000, auf.
- [0031] Als mindestens bifunktionelle Alkohole sind zwei- bis fünfwertige Alkohole bevorzugt. Beispielsweise seien  
 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenglykole und die entsprechenden Di- und Polyalkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und  
 -1,3, Butylenglykol-1,2 und -1,4, Hexylenglykol-1,6, Dipropylenglykol und Polyethylenglykol, Glycerin und Pentaery-  
 thrit genannt, wobei Ethylenglykol und Polyethylenglykol besonders bevorzugt und Propylenglykol und Dipropylengly-  
 kol ganz Besonders bevorzugte Alkylenoxidaddukte an mindestens bifunktionelle Alkohole weisen einen zentralen Po-  
 lypropylenoxidblock auf, gehen also von einem Propylenglykol oder Polypropylenglykol aus, das zunächst mit weiterem  
 Propylenoxid und dann mit Ethylenoxid umgesetzt wird. Der Gehalt der Blockcopolymere an Ethylenoxid liegt üblicher-  
 weise bei 10 bis 90 Gew.-%.
- [0032] Die Blockcopolymere auf Basis mehrwertiger Alkohole weisen im allgemeinen mittlere Molekulargewichte M<sub>n</sub>

von 1000 bis 20000, vorzugsweise 1000 bis 15000, auf.

[0033] Derartige Alkylenoxiddblockcopolymere sind bekannt und im Handel z. B. unter den Namen Tetronic® und Pluronic® (BASF) erhältlich.

[0034] In Abhängigkeit von dem Anwendungsmedium, in dem die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate eingesetzt werden sollen, wählt man Alkylenoxiddblockcopolymere (B) mit unterschiedlichen HLB-Werten (Hydrophilic-Lipophilic Balance) aus.

[0035] So sind für den Einsatz in wässrigen, wässrig/alkoholischen und alkoholischen Systemen Alkylenoxiddblockcopolymere (B) mit HLB-Werten von etwa  $\geq 10$  bevorzugt, was einem Ethylenoxidanteil an den Copolymeren von in der Regel  $\geq 25$  Gew.-% entspricht.

[0036] Sollen die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate in kohlenwasserstoffbasierenden (z. B. mineralöl- und xylolhaltigen) Systemen oder Systemen auf Nitrocellulosebasis zum Einsatz kommen, so sind Alkylenoxiddblockcopolymere (B) mit HLB-Werten von etwa  $< 10$  besonders geeignet, was einem Ethylenoxidanteil an den Copolymeren von im allgemeinen  $< 25$  Gew.-% entspricht.

[0037] Die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate enthalten 60 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 85 Gew.-%, der Komponente (A) und 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, der Komponente (B).

[0038] Sie können vorteilhaft nach dem ebenfalls erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren erhalten werden, indem man das Pigment (A) zunächst in wässriger, zumindest einen Teil des nichtionischen Additivs (B) enthaltender Suspension einer Naßzerkleinerung unterwirft und die Suspension dann, gegebenenfalls nach Zugabe der restlichen Menge Additiv (B), sprühgranuliert.

[0039] Das Pigment (A) kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als trockenes Pulver oder in Form eines Preßkuchens eingesetzt werden.

[0040] Bei dem eingesetzten Pigment (A) handelt es sich um ein gefinishtes Produkt, d. h. die Primärkorngröße des Pigments ist bereits auf den für die Anwendung gewünschten Wert eingestellt. Dieser Pigmentfinish muß insbesondere bei organischen Pigmenten durchgeführt werden, da die bei der Pigmentsynthese anfallende Rohware nicht für die Anwendung geeignet ist. Bei anorganischen Pigmenten, z. B. bei Oxid- und Bismutvanadatpigmenten, kann die Einstellung der Primärkorngröße auch bei der Pigmentsynthese erfolgen, so daß die anfallenden Pigmentsuspensionen direkt beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können.

[0041] Da das gefinischte Pigment (A) bei der Trocknung bzw. auf dem Filteraggregat üblicherweise wieder reagglomeriert, wird es in wässriger Suspension einer Naßzerkleinerung, z. B. einer Mahlung in einer Rührwerkskugelmühle, unterzogen.

[0042] Bei der Naßzerkleinerung sollte zumindest ein Teil des im fertigen Pigmentgranulat enthaltenen Additivs (B) anwesend sein, vorzugsweise setzt man die gesamte Menge Additiv (B) vor der Naßzerkleinerung zu.

[0043] Die Sprühgranulierung führt man erfindungsgemäß vorzugsweise in einem Sprühturm mit Einstoffdüse durch. Die Suspension wird hier in Form größerer Tropfen versprüht, wobei das Wasser verdampft. Das Additiv (B) schmilzt bei den Trocknungstemperaturen auf und führt so zur Bildung eines weitgehend kugelförmigen Granulats mit besonders glatter Oberfläche.

[0044] Die Gas Eintrittstemperatur im Sprühturm liegt im allgemeinen bei 180 bis 300°C, bevorzugt bei 150 bis 300°C. Die Gasaustrittstemperatur beträgt in der Regel 70 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 130°C.

[0045] Die Restfeuchte des erhaltenen Pigmentgranulats liegt in der Regel bei  $< 2$  Gew.-%.

[0046] Die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate zeichnen sich bei der Anwendung durch ihre hervorragenden, den flüssigen Pigmentpräparationen vergleichbaren, koloristischen Eigenschaften, insbesondere ihre Farbstärke und Brillanz, ihren Farbton und ihr Deckvermögen, und vor allem durch ihr Stir-in-Verhalten aus, d. h. sie können mit sehr geringem Energieeintrag durch einfaches Einrühren oder Schütteln in den Anwendungsmedien verteilt werden.

[0047] Im Vergleich zu flüssigen Pigmentpräparationen weisen die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate zudem folgende Vorteile auf: Sie haben einen höheren Pigmentgehalt. Während flüssige Präparationen bei der Lagerung zu Viskositätsänderungen neigen und mit Konservierungsmitteln und Mitteln zur Erhöhung der Gefrier- und/oder Eintrocknungsbeständigkeit versetzt werden müssen, zeigen die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate sehr gute Lagerstabilität. Sie sind hinsichtlich Verpackung, Lagerung und Transport wirtschaftlich und ökologisch vorteilhaft. Da sie lösungsmittelfrei sind, weisen sie höhere Flexibilität in der Anwendung auf.

[0048] Außerdem zeichnen sich die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate durch ausgezeichnete Abriebfestigkeit, geringe Kompaktierungs- bzw. Verklumpungsneigung, gleichmäßige Kornverteilung, gute Schütt-, Riesel- und Dosierfähigkeit sowie Staubfreiheit bei Handling und Applikation aus.

[0049] Die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate eignen sich hervorragend zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien jeglicher Art. Flüssige Anwendungsmedien können dabei auch rein wässrig sein, Mischungen von Wasser und organischen Lösungsmitteln, z. B. Alkoholen, enthalten oder nur auf organischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Glykolethern, Ketonen, z. B. Methylethylketon, Amiden, z. B. N-Methylpyrrolidon und Dimethylformamid, Estern, z. B. Essigsäureethyl- und -butylester und Methoxypropylacetat, aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Xylol, Mineralöl und Benzin, basieren.

[0050] Falls der HLB-Wert des in den erfindungsgemäßen Pigmentgranulaten enthaltenen Additivs (B) nicht wie oben beschrieben auf den Charakter des Anwendungsmediums abgestimmt ist, können die Granulate zunächst in ein mit dem jeweiligen Anwendungsmedium verträgliches Lösungsmittel eingerührt werden, was wiederum mit sehr geringem Energieeintrag möglich ist, und dann in dieses Anwendungsmedium eingetragen werden. So können z. B. Aufschlämmungen von Pigmentgranulaten mit hohen HLB-Werten in Glykolen oder sonstigen in der Lackindustrie üblichen Lösungsmitteln, wie Methoxypropylacetat, verwendet werden, um die Pigmentgranulate mit kohlenwasserstoffbasierenden Systemen oder Systemen auf Nitrocellulosebasis verträglich zu machen.

[0051] Als Beispiele für Materialien, die mit den erfindungsgemäßen Pigmentgranulaten eingefärbt werden können, seien genannt: Lacke, z. B. Bautenlacke, Industrielacke, Fahrzeuglacke, strahlungshärtbare Lacke; Anstrichmittel, sowohl für den Bautenaußen- als auch -innenbereich, z. B. Holzanstrichmittel, Kalkfarben, Leimfarben, Dispersionsfar-

# DE 102 04 304 A 1

ben; Druckfarben, z. B. Offsetdruckfarben, Flexodruckfarben, Toluoltiefdruckfarben, Textildruckfarben, strahlungshärtbare Druckfarben; Tinten, auch Ink-Jet-Tinten; Colorfilter; Baustoffe (üblicherweise wird erst nach trockenem Vermischen von Baustoff und Pigmentgranulat Wasser zugesetzt), z. B. Silikatputzsysteme, Zement, Beton, Mörtel, Gips; Asphalt, Dichtungsmassen; cellulosehaltige Materialien, z. B. Papier, Pappe, Karton, Holz und Holzwerkstoffe, die lackiert oder anderweitig beschichtet sein können; Klebstoffe; filmbildende polymere Schutzkolloide, wie sie beispielsweise in der Pharmaindustrie verwendet werden; kosmetische Artikel; Detergentien.

## Beispiele

### Herstellung und Prüfung von erfindungsgemäßen Pigmentgranulaten

[0052] Die Herstellung der Pigmentgranulate erfolgte, indem eine Suspension von 20 kg (Beispiel 1: 35 kg) Additiv (B) und 80 kg gefinishtem Pigment (A) in einer Kugelmühle auf einen  $d_{50}$ -Wert von  $0,8 \mu\text{m}$  gemahlen und dann in einem Sprühturm mit Einstoßdüse (Gaseintrittstemperatur  $170^\circ\text{C}$ , Gasaustrittstemperatur  $80^\circ\text{C}$ ) sprühgranuliert wurde.

[0053] Die Bestimmung der Farbstärke der Pigmentgranulate erfolgte farbmetrisch in der Weißaufhellung (Angabe der Färbäquivalente FAE, DIN 55986) in einer wasserbasierenden Dispersionsfarbe. Dazu wurde eine Mischung von jeweils 1,25 g Pigmentgranulat und 50 g eines wasserbasierenden Prüfbinders auf Styrol/Acrylatbasis mit einem Weißpigmentgehalt von 16,4 Gew.-% ( $\text{TiO}_2$ , Kronos 2043) (Prüfbinder 00-1067, BASF) in einem 150 ml-Kunststoffbecher mit einem Schnellrührer 3 min bei 1500 U/min homogenisiert. Die erhaltene Farbe wurde dann mit einer  $100 \mu\text{m}$ -Spiralraker auf schwarzweißen Prüfkarton aufgezogen und 30 min getrocknet.

[0054] Den jeweils analogen Dispersionsfarben, die mit handelsüblichen wäßrigen Präparationen der Pigmente hergestellt wurden, wurde der FAE-Wert 100 (Standard) zugeordnet. FAE-Werte  $< 100$  bedeuten eine höhere Farbstärke als beim Standard, FAE-Werte  $> 100$  entsprechend eine kleinere Farbstärke.

[0055] In der folgenden Tabelle sind Einzelheiten zu den hergestellten Pigmentgranulaten (Zusammensetzung, mittlere Korngröße  $d_{50}$ -Wert, BET-Oberfläche) sowie die jeweils erhaltenen FAE-Werte zusammengestellt. Als nichtionische Additive (B) wurden eingesetzt.

B1: Blockcopolymer auf Basis Ethylendiamin/Propylenoxid/Ethylenoxid mit einem Ethylenoxidgehalt von 40 Gew.-% und einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 12000

B2: Blockcopolymer auf Basis Ethylendiamin/Propylenoxid/Ethylenoxid mit einem Ethylenoxidgehalt von 40 Gew.-% und einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 6700

B3: Propylenoxid/Ethylenoxid/Blockcopolymer mit zentralem Polypropylenoxidblock, einem Ethylenoxidgehalt von 50 Gew.-% und einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 6500

Tabelle

Bsp.	Pigment (A)	Additiv (B)	$d_{50} [\mu\text{m}]$	BET [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	FAE
1	C.I. P. Y. 42	B1	330	4	110
2	C.I. P. Y. 74	B3	270	2	108
3	C.I. P. Y. 138	B3	280	1	105
4	C.I. P. Y. 184	B1	300	1	105
5	C.I. P. R. 101	B1	320	4	107
6	C.I. P. R. 112	B1	330	1	106
7	C.I. P. R. 122	B1	280	2	106
8	C.I. P. V. 19	B1	270	1	108
9	C.I. P. V. 23	B1	290	1	108
10	C.I. P. B. 15:2	B2	300	3	109
11	C.I. P. B. 15:3	B1	300	8	105
12	C.I. P. G. 7	B1	280	1	107
13	C.I. P. Bk. 7	B1	310	5	108

## Patentansprüche

1. Pigmentgranulate mit einer mittleren Korngröße von 50 bis  $5000 \mu\text{m}$  und einer BET-Oberfläche von  $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$ , enthaltend als wesentliche Bestandteile

(A) 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigments und

(B) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oberflächenaktiven Additivs auf der Basis von Polyethern.

2. Pigmentgranulate nach Anspruch 1, die als Komponente (B) Alkylenoxidblockcopolymere enthalten.

3. Pigmentgranulate nach Anspruch 1 oder 2, die als Komponente (B) Alkylenoxidaddukte an Amine oder Alkohole enthalten.
4. Pigmentgranulate nach den Ansprüchen 1 bis 3, die als Komponente (B) Blockcopolymere enthalten, die durch sequentielle Polyaddition von Propylenoxid und Ethylenoxid auf mindestens bifunktionelle Amine oder Alkohole erhalten werden.
5. Verfahren zur Herstellung von Pigmentgranulaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Pigment (A) zunächst in wäßriger, zumindest einen Teil des Additivs (B) enthaltender Suspension einer Naßzerkleinerung unterwirft und die Suspension dann, gegebenenfalls nach Zugabe der restlichen Menge Additiv (B), sprühgranuliert.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sprühgranulierung in einem Sprühturm mit Einstoffdüse durchführt.
7. Verfahren zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß man Pigmentgranulate gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 durch Einrühren oder Schütteln in diese Materialien einträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Lacke, Anstrichmittel, Druckfarben, Tinten, Baustoffe und cellulosehaltige Systeme einfärbt, die als flüssige Phase Wasser, organische Lösungsmittel oder Mischungen von Wasser und organischen Lösungsmitteln enthalten.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**  
- Leersseite -